

51

Int. Cl.:

A 61 k, 7/12

BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

DEUTSCHES



PATENTAMT

52

Deutsche Kl.: 30 h, 13/08

10

11

21

22

43

# Offenlegungsschrift 2 217 388

Aktenzeichen: P 22 17 388.2

Anmelde tag: 11. April 1972

Offenlegungstag: 2. November 1972

Ausstellungs priorität: —

30 Unions priorität

32 Datum: 12. April 1971

33 Land: V. St. v. Amerika

31 Aktenzeichen: 133346

54 Bezeichnung: Aerosol-Haarfärbemittel

61 Zusatz zu: —

62 Ausscheidung aus: —

71 Anmelder: Bristol-Myers Co., New York, N.Y. (V. St. A.)

Vertreter gem. § 16 PatG: Reitstötter, J., Prof. Dipl.-Ing. Dipl.-Chem. Dr. phil. Dr. techn.; Bünte, W., Dr.-Ing.; Lösch, K. G., Dipl.-Chem. Dr. rer. nat.; Patentanwälte, 8000 München

72 Als Erfinder benannt: Feinland, Raymond, Stamford, Conn. (V. St. A.)

DT 2217388

2217388

PATENTANWÄLTE  
PROF. DR. DR. J. REITSTÖTTER  
DR.-ING. WOLFRAM BÜNTE  
DR. KARL GEORG LÖSCH

D - 8000 MÜNCHEN 13 BAUERSTRASSE 22 POSTFACH 780, FERNRUF (0811) 37 05 81

München, den 11. APR. 1972  
M/11866

BRISTOL-MYERS COMPANY  
345, Park Avenue, New York, N.Y., U.S.A.

---

Aerosol-Haarfärbemittel

---

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Aerosolhaarfärbemittel, bei dem ein Farbstoffkonzentrat mit einer Treibmittel-  
mischung, die mindestens einen fluorierten Kohlenwasserstoff mit niedrigem Molekulargewicht enthält, der kein anderes  
Halogenatom enthält, gemischt ist.

209845/1177

Die vorliegende Erfindung betrifft somit Aerosol-Haarfärbemittel, die eine Treibmittelmischung enthalten, die zur Abgabe aus einem Aerosolbehälter geeignet ist. Insbesondere betrifft sie wässrige Haarfärbemittel, die zur Abgabe aus Aerosolbehältern angepaßt worden sind und eine Treibmittelmischung enthalten, die aus einer Mischung halogenierter Kohlenwasserstoffe mit niedrigem Molekulargewicht, von denen mindestens einer ein fluorierter Kohlenwasserstoff ist, der kein anderes Halogenatom umfaßt, besteht.

Wenn man Aerosolsysteme für die Haarfärbung geeignet macht, müssen gewisse besondere Anforderungen in Betracht gezogen werden. Eine solche Anforderung ist, daß das Haarfärbematerial so aus dem Behälter abgegeben werden muß, daß sofort ein steifer oder kohäsiver Schaum entsteht, damit das färbende Material dahin gebracht werden kann, wo es benötigt wird. Darüber hinaus ist der kohärente Schaum notwendig, damit das färbende Material mit den Händen in das Haar gearbeitet werden kann, ohne daß es den Kopf hinunterläuft. Eine andere Anforderung ist, daß der Schaum von hoher Dichte ist, das heißt, daß er relativ große Mengen färbender Bestandteile pro Gewichtseinheit Schaum enthält. Dies ist notwendig, damit man die richtige Farbstoffkonzentration für eine wirksame Haarfärbung erhält. Eine weitere Anforderung an Aerosolhaarfärbemittel ist, daß der hergestellte Schaum rasch brechen muß, das heißt innerhalb von Minuten, so daß die färbende Base in das Haar freigesetzt wird, wo sie das Haar durchdringen und färben kann.

Nach dem Stand der Technik wird eine sehr begrenzte Anzahl von Aerosolhaarfärbemitteln vorgeschlagen. Eines dieser Systeme verwendet eine Mischung von 1,2-Dichlortetrafluoräthan (Freon 114) und Dichlordifluormethan (Freon 12) als Treibmittelsystem. Obwohl dieses Mittel einen Schaum mit der richtigen Festigkeit ergibt, bricht er nicht rasch genug und folglich sind die erhaltenen Färbungen unzureichend.

Andere solcher Systeme sind in der Deutschen Offenlegungsschrift 1 942 570 beschrieben. In der letzteren sind die zur Verwendung vorgeschlagenen Treibmittel gesättigte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Propan, Butan, Isobutan oder Chlorfluoralkane, die nicht mehr als 2 Kohlenstoffatome und mindestens 1 Fluoratom enthalten. Diesen Mitteln wird es im allgemeinen an der raschen Brechfähigkeit oder an der Dichte oder an beiden fehlen.

Es wurde nun gefunden, daß durch Verwendung einer Treibmittel-mischung, bestehend aus einer Mischung halogenierter Kohlenwasserstoffe mit niedrigem Molekulargewicht, worin mindestens einer ein fluorierter Kohlenwasserstoff ist, der kein anderes Halogen enthält, in einem Aerosolhaarfarbemittel der beschriebenen Art Mittel erhalten werden, die alle die gewünschten Eigenschaften aufweisen. So erhält man einen guten steifen (kohäsiven) Schaum, der schnell bricht und von angemessener Dichte ist, das heißt, er enthält eine ausreichende Menge Farbstoff pro Gewichtseinheit Schaum, so daß ein richtiges Haarfärben sichergestellt ist.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist somit die Schaffung eines Aerosolhaarfarbmittels, das ein Treibmittelsystem enthält, das einen steifen (kohäsiven) Schaum liefert, der genügend dicht ist (eine große Menge Farbstoff pro Gewichtseinheit Schaum enthält) und rasch bricht, um ein richtiges Anfeuchten und Durchdringen des Haares durch das Färbemittel zu gestatten und dadurch wirksames Haarfärben zu gewährleisten.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist weiterhin die Schaffung eines derartigen Mittels, das zumindest einen fluorierten Kohlenwasserstoff als Teil des Aerosoltreibmittelsystems enthält, der kein anderes Halogenatom enthält.

Die fluorierten Kohlenwasserstoffe, die einen wesentlichen Bestandteil des erfindungsgemäßen Treibmittelgemisches darstellen, sind, wie angegeben, fluorierte Kohlenwasserstoffe mit niedrigem Molekulargewicht. Jede aus einer Vielzahl von Verbindungen, die unter diese Definition fallen, ist erfindungsgemäß geeignet. Gewöhnlich enthält der verwendete fluorierte Kohlenwasserstoff jedoch 1 bis 4 Kohlenstoffatome und 2 bis 8 Fluoratome. Darüber hinaus hat er gewöhnlich einen Dampfdruck im Bereich von etwa 0,70 bis 8,09 kg/cm<sup>2</sup> (absolut) (10 bis 115 psia) bei 21,1°C (70°F). Zu den erfindungsgemäß verwendbaren fluorierten Kohlenwasserstoffen gehören insbesondere 1,1-Difluoräthan (Freon 152a) und Octafluorcyclobutan (Freon C-318). Bei den bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung wird jedoch Freon 152a verwendet.

Wie bereits erwähnt umfaßt das erfindungsgemäße Treibmittelsystem eine Mischung halogenierter Kohlenwasserstoffe mit niedrigem Molekulargewicht, von denen zumindest einer der oben beschriebene fluorierte Kohlenwasserstoff ist. Über den erwähnten fluorierten Kohlenwasserstoff hinaus, kann die andere Komponente oder können die anderen Komponenten der Treibmittelmischung einer oder mehrere der bekannten halogenierten Kohlenwasserstoffe mit niedrigem Molekulargewicht sein, die allgemein als Aerosoltreibmittel verwendet werden. Dies sind gewöhnlich halogenierte Kohlenwasserstoffe mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen und etwa 3 bis 6 Halogen-Atomen, wobei die Halogenatome gewöhnlich Chloratome oder eine Mischung von Chlor- und Fluoratomen sind. Darüber hinaus haben sie gewöhnlich einen Dampfdruck im Bereich von 0,7 bis 8,09 kg/cm<sup>2</sup> absolut (10 bis 115 psia) bei 21,1°C (70°F).

Chlorierte oder fluorierte Treibmittel, die erfindungsgemäß verwendet werden können, sind beispielsweise Freon 114.

( $\text{CClF}_2$ - $\text{CClF}_2$ ), Freon 12 ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ ), Freon 11 ( $\text{CCl}_3\text{F}$ ), Freon 21 ( $\text{CHCl}_2\text{F}$ ), etc.

Die relativen Mengen an fluorierten Kohlenwasserstoffen in der erfindungsgemäß verwendeten Treibmittelmischung können etwas variieren. Gewöhnlich jedoch machen die fluorierten Kohlenwasserstoffe zwischen 20 und 90 Gew.-% der Treibmittelmischung aus, wobei der Rest aus einem oder mehreren chlorierten oder fluorchlorierten Kohlenwasserstoffen besteht. Ähnlich kann die Menge an Treibmittelmischung, die in dem erfindungsgemäßen Aerosolhaarfärbemittel enthalten ist, etwas variieren. In den meisten Fällen macht sie jedoch etwa 3 bis 10 Gew.-% des Gesamtmittels aus.

Die vorliegende Erfindung ist zur Verwendung bei einer Vielzahl von Haarfärbesystemen geeignet. Beispielsweise kann sie in ein Direktfarbstoff-Färbesystem (zum Unterschied von einem Oxydationsfarbstofffärbesystem) aufgenommen werden. Im ersteren Fall wird das Direktfarbstoff-Färbemittel, das bei der Beschreibung der vorliegenden Erfindung als Direktfarbstoffkonzentrat bezeichnet wird, in der üblichen, dem Fachmann bekannten Weise formuliert und dann wird die erfindungsgemäße Treibmittelmischung zugegeben. Dies kann auf zweierlei Weise geschehen. Ein Verfahren ist das "Kaltfüllverfahren", bei dem das Konzentrat und das Treibmittel in der Kälte gemischt und dann in eine Aerosoldose gegeben werden, die dann mit einem Aerosolventil verschlossen wird. Bei einem anderen Verfahren wird das Direktfarbstoffkonzentrat in eine Dose gegeben, die dann mit einem Aerosolventil verschlossen wird. Die erfindungsgemäße Treibmittelmischung wird dann unter Druck durch das Ventil eingefüllt.

Verwendet man die vorliegende Erfindung für ein Oxydationsfarbstoff-Färbesystem, so kann man einen Zweikammer-Aerosolbehälter

verwenden, bei dem das Oxydationsfärbemittel, das bei der Erfindung d r vorliegend n Erfindung Oxydationsfarbstoffkonzentrat genannt wird, und das Oxydationsmittel in getrennten Abteilungen innerhalb des Aerosolbehälters gehalten werden. Ein solch erfindungsgemäß verwendbares System ist in der USA-Patentschrift 2 973 883 beschrieben. In diesem Fall wird das Oxydationsfarbstoffkonzentrat zusammen mit der erfindungsgemäßen Treibmittelmischung in die äußere Kammer der Aerosoldose gegeben. Das Oxydationsmittel ist in der inneren flexiblen Röhre dieser Vorrichtung enthalten. (vgl. Fig. 2 der USA-Patentschrift 2 973 883).

Die Direktfarbstoffkonzentrate, die erfindungsgemäß verwendet werden können, sind sehr verschieden. Dazu gehören einfache Lösungen oder Suspensionen von Direktfarbstoffen oder sehr komplexe und differenzierte Mischungen, die für bequeme Handhabung und hohe Färbewirksamkeit gedacht sind. Darüber hinaus können die Mittel, abhängig von den gewünschten Ergebnissen, alkalisch, neutral oder sauer sein, d.h. in einem pH-Bereich von etwa 2,5 bis 11. Im sauren Bereich ist ein pH von 3,5 bis 6 geeignet. Im alkalischen Bereich ist ein pH von etwa 7,5 bis 10 angemessen.

Gewöhnlich kann das Direktfarbstoffkonzentrat zusätzlich zu dem Farbstoff auch Wasser, grenzflächenaktive Mittel, Verdickungsmittel, Lösungsmittel für den Farbstoff oder andere Bestandteile, alkalisierende Mittel, Säuren, Parfums, etc., enthalten.

Jeder aus einer großen Vielzahl von Direktfarbstoffen oder Kombinationen davon können erfindungsgemäß bei der Herstellung der Direktfarbstoffkonzentrate verwendet werden. Dies können entweder saure, basische oder nicht-ionische Farbstoffe einer Vielzahl chromophorer Arten sein, einschließlich Nitrofarbstoffen,

insbesondere vom Nitrophenylendiamin-Typ, Anthrachinonfarbstoffe, Naphthochinonfarbstoffe, Azofarbstoffe einschließlich metallisierter Azofarbstoffe, Di- und Triarylmethane, Azine einschließlich Phenazine, Oxazine und Thiazine, Chinolinfarbstoffe, Indamine, Indophenole, Acridine und Xanthene. Beispiele für erfundungsgemäß verwendbare Nitrofarbstoffe sind:

C.I. 10938 (C.I. Disperse Yellow 42)  
C.I. 10350 (C.I. Disperse Orange 15)  
4-Nitroaminophenol  
5-Nitroaminophenol  
Pikraminsäure.

Typische Beispiele für Nitrophenylendiaminfarbstoffe, die erfundungsgemäß verwendbar sind, sind 2-Nitro-p-phenylen-diamin, 4-Nitro-o-phenylendiamin, sowie die in den USA-Patentschriften 2 750 326, 2 750 327, 3 168 442, 3 088 877, 3 119 867 und 3 088 878 beschriebenen.

Beispiele für erfundungsgemäß verwendbare Anthrachinonfarbstoffe sind:

C.I. 64500 (C.I. Disperse Blue 1)  
C.I. 60710 (C.I. Disperse Red 15)  
C.I. 61100 (C.I. Disperse Violet 1)  
C.I. 61500 (C.I. Disperse Blue 14)  
C.I. 66305 (C.I. Disperse Blue 26)  
C.I. 62005 (C.I. Acid Blue 56)  
C.I. 62045 (C.I. Acid Blue 62)

In diesem Zusammenhang wird auch auf die Anthrachinonfarbstoffe verwiesen, die in den USA-Patentschriften 3 168 441, 3 401 003 und 3 467 483 beschrieben sind. Als erfundungsgemäß geeignete Naphthochinonfarbstoffe können erwähnt werden

2-Hydroxy-naphthochinon und die Farbstoffe gemäß der USA-Patentschrift 3 516 778.

Als erfindungsgemäß verwendbare Azofarbstoffe können aufgeführt werden:

- C.I. 11025 (C.I. Disperse Black 3)
- C.I. 11110 (C.I. Disperse Red 1)
- C.I. 11365 (C.I. Disperse Black 1)
- C.I. 26090 (C.I. Disperse Yellow 7)
- C.I. 12690 (C.I. Disperse Yellow 8)
- C.I. 13025 (C.I. Acid Orange 52)
- C.I. 13385 (C.I. Acid Blue 135)

Als erfindungsgemäß verwendbare metallisierte Azofarbstoffe können aufgeführt werden:

- C.I. Acid Black 182
- C.I. 11650 (C.I. Acid Yellow 134)
- C.I. 11836 (C.I. Acid Green 62)

sowie die 2 : 1 Chrom- und Kobaltkomplexe von Monoazofarbstoffen, die allgemein unter den Handelsbezeichnungen Cibalan, Irgalan, Irgacet, Calcopest Neutral, Capracyl, Lanamid und ähnlichen Marken vertrieben werden, wie beispielsweise:

- C.I. Acid Red 182
- C.I. Acid Black 60
- C.I. Acid Brown 19

Di- und Triarylmethane, wie beispielsweise:

- C.I. 41000 (C.I. Basic Yellow 2)
- C.I. 42600 (C.I. Basic Violet 4)
- C.I. 42650 (C.I. Acid Violet 17)

Azinfarbstoffe sind beispielsweise:

- C.I. 50315 (C.I. Acid Blue 59)
- C.I. 51180 (C.I. Basic Blue 12)
- C.I. 52015 (C.I. Basic Blue 9)

Als Chinolinfarbstoffe können erwähnt werden:

- C.I. 47000 (C.I. Solvent Yellow 33)

Beispiele für Indamine und Indophenole sind:

- C.I. 49705 (C.I. Solvent Blue 22)
- C.I. 49410 (Toluylene Blue)

Für Acridine kann erwähnt werden:

- C.I. 46045 (C.I. Basic Orange 15)

Für Xanthene:

- C.I. 45150 (C.I. Basic Red 8).

Die färbewirksamen Mengen der in den erfindungsgemäß verwendeten Direktfarbstoffkonzentrationen enthaltenen Direktfarbstoffe, variieren über einen weiten Bereich, wie von etwa 0,01% bis mehr als 5 %, beispielsweise bis zu 10 Gew.-% des Mittels.

Vorzugsweise liegt der Farbstoffgehalt des Konzentrats im Bereich von etwa 0,01 bis etwa 2 Gew.-% des Konzentrats.

Der Wassergehalt des Mittels ist gewöhnlich der Hauptbestandteil und kann in weiten Grenzen variieren und ist in großem Maße abhängig von der Menge anderer Zusätze. So kann der Wassergehalt nur 10 % ausmachen, beträgt aber bevorzugt etwa 70 bis 99 %.

Wenn in dem direktfärbenden Farbstoffkonzentrat ein alkalisierendes Mittel verwendet wird, kann es in Mengen verwendet werden, die in weiten Grenzen variieren. Gewöhnlich macht es jedoch etwa 0,1 bis 10 Gew.-% des Konzentrats und bevorzugt 0,25 bis 5 Gew.-% aus. Beispiele für geeignete Alkalisierungsmittel sind: Ammoniumhydroxyd, Monoäthanolamin, ein Erdalkalihydroxyd, beispielsweise Kalziumhydroxyd oder Magnesiumhydroxyd, Alkalimetallhydroxyde, wie Natriumhydroxyd oder Kaliumhydroxyd oder Carbonate, wie Natriumcarbonat und -bicarbonat.

Wenn saure Mittel gewünscht werden kann der pH des Mittels mit jeder anorganischen oder organischen Säure oder jedem Säuresalz eingestellt werden, die mit dem Mittel vereinbar sind, und die bei der Anwendung keine Toxicität auftreten lassen. Als Beispiele für verwendbare Säuren oder Salze können angeführt werden: Schwefelsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Milchsäure, Zitronensäure oder Weinsäure, oder Ammoniumsulfat, Natrium-dihydrogenphosphat oder Kaliumbisulphat.

Jedes aus einer Vielzahl von grenzflächenaktiven Mitteln kann bei der Herstellung der erfindungsgemäß verwendeten Direktfarbstoffkonzentrate verwendet werden. Diese können anionisch, nicht-ionisch oder kationisch sein. Beispiele der verschiedenen Arten von wasserlöslichen grenzflächenaktiven Mitteln sind: höhere Alkylbenzolsulfonate, Alkyl-naphthalinsulfonate, sulfonierte Ester von Alkoholen und polybasischen Säuren, Taurate, Fettalkoholsulfate, Sulfate von verzweigtkettigen oder sekundären Alkoholen, Alkyl-dimethylbenzylammoniumchloride und dergleichen. Als Beispiele für spezielle grenzflächenaktive Mittel können erwähnt werden: Laurylsulfat, Polyoxyäthylenlaurylester, Myristylsulfat, Glycerylmonostearat, Natriumsalz von Palmitinsäure-methyltaurin, Cetylpyridiniumchlorid, Laurylsulfonat, Myristylsulfonat, Laurinsäurediäthanolamid, Polyoxyäthylen-

stearat, Stearyltrimethylbenzylammoniumchlorid, Dodecylbenzol-natriumsulfonat, Nonyl-naphthalin-natriumsulfonat, Dioctyl-natrium-sulfosuccinat, Natrium-N-methyl-N-oleoyl-taurat, Natriumisothionatoleinsäureester, Natriumdodecylsulfat, das Natriumsalz von 3,9-Diäthyl-tridecanol-6-sulfat und dergleichen. Die Menge an wasserlöslichem grenzflächenaktivem Mittel kann über einen weiten Bereich schwanken, wie von etwa 0,25 Gew.-% bis 15 Gew.-% und vorzugsweise von etwa 0,25 Gew.-% bis 10 Gew.-% des Mittels.

In die vorliegenden Direktfarbstoffkonzentrate kann auch ein Verdickungsmittel aufgenommen werden, wie eines oder mehrere der allgemein beim Haarfärben verwendeten, wie Hydroxyäthylcellulose (Sg\*0,9 bis 1,0, Viskosität 53 bis 103 cP bei 25°C), Natriumcarboxymethylcellulose (Sg\*0,65 bis 0,85, Viskosität von 2 %-iger wässriger Lösung 500 cP bei 25°C), im Handel erhältliche Methylcellulose (Methoxygehalt 27 bis 31,5 %, Viskosität einer 2 %-igen wässrigen Lösung bei 25°C 4000 cP), Hydroxybutylcellulose (Methocel HB), Gummiarabicum, Natriumalginat, Acrylsäurepolymere, wie Polyacrylsäurenatriumsalz, Fumed Silica, kolloidales Magnesium-Aluminium-Silicat. Wenn ein Verdickungsmittel verwendet wird, macht es gewöhnlich zwischen 0,01 Gew.-% bis 20 Gew.-% und vorzugsweise etwa 0,5 bis 5 Gew.-% des Gesamtmittels aus.

Jedes aus einer Anzahl von Mit-Lösungsmitteln (cosolvents) kann in den erfindungsgemäß verwendeten Direktfarbstoffkonzentraten verwendet werden, um die Farbstoffe in dem wässrigen Medium solubilisieren zu helfen. Typische für diesen Zweck geeignete Lösungsmittel sind Äthanol, Isopropanol, Propylenglycol, Äthylenglycol und Glycerin.

Sg. \* = Substitutionsgrad

Nachstehend werden typische Direktfarbstoffkonzentrate, sowohl alkalischer als auch saurer Art, wie sie oben beschrieben sind, aufgeführt:

TABELLE I

Alkalische Direktfarbstoffkonzentrate

Bestandteile	Gew.-%	
	Allgemeiner Bereich	Bevorzugter Bereich
Farbstoff,	0,01 bis 5	0,01 bis 2
Grenzflächenaktives Mittel,	0,25 bis 15	0,25 bis 10
Alkali	0,1 bis 10	0,25 bis 5
Verdickungsmittel,	0,1 bis 20	0,5 bis 5
Säure, pH	7 bis 11	7,5 bis 9,5
Wasser, soviel wie erforderlich für 100 %		

Jeder dieser Farbstoffe, grenzflächenaktiven Mittel, Alkalien, Verdickungsmittel, Säuren und Kombinationen davon, die oben beschrieben sind, können in den in Tabelle I angegebenen Mengen verwendet werden:

Saure Direktfarbstoffkonzentrate

Die erfindungsgemäß verwendbaren sauren Farbstoffkonzentrate ähneln den obigen alkalischen Direktfarbstoffkonzentraten, mit der Ausnahme, daß das Alkali weggelassen

wird und die Säure bis zu einem pH von 2,5 bis 7, vorzugsweise 3,5 bis 6, zugegeben wird. Das grenzflächenaktive Mittel kann anionisch, kationisch oder nichtionisch sein oder eine geeignete Mischung daraus, und jedes der erwähnten Mittel kann verwendet werden. Die Auswahl des Verdickungsmittels ist etwas beschränkter, nämlich auf Alkylcelluloseverbindungen, wie Methylcellulose, und anorganische Materialien. In manchen Fällen wirkt das grenzflächenaktive Mittel selbst als Verdickungsmittel.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Direktfärbefarbstoffmittel, werden die oben beschriebenen alkalischen oder sauren Konzentrate (97 Gew.-% bis 90 Gew.-%) mit der erfindungsgemäßen Treibmittelmischung (3 Gew.-% bis 10 Gew.-%) gemischt. Bei einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung macht die Treibmittelmischung etwa 5 Gew.-% des gesamten Aerosolmittels aus, der Rest besteht aus Konzentrat.

Oxydationsfarbstoffkonzentrate, die bei der Herstellung von erfindungsgemäßen Aerosolmitteln verwendbar sind, sind sehr verschieden und dem Fachmann bekannt. Typische Konzentrate, die erfindungsgemäß verwendet werden können, sind in Sagarin "Cosmetics, Science and Technology", Interscience Publishers, Inc., New York 1057 auf Seiten 503 bis 512 erwähnt. Andere typische Oxydationsfarbstoffkonzentrate werden in Artikeln von Gus. S. Kass in American Perfumer, Juli 1956, Seiten 27 bis 28 (Technology of Modern Oxidation Hair Dyes, Part I) und American Perfumer, September 1956, Seiten 48-49 (Technology of Modern Oxidation Hair Dyes, Part III) beschrieben.

Auf diese vorstehenden Literaturstellen wird in Zusammenhang mit der Beschreibung der vorliegenden Erfindung ausdrücklich Bezug genommen.

Die erfindungsgemäß verwendeten Oxydationsfarbstoffkonzentrate umfassen im wesentlichen eine Trägergrundlage oder ein Lösungsmittel für die Oxydationsfarbstoffzwischenprodukte. Bei differenzierteren Präparaten können sie auch Direktfarb-

stoffe als Nuancenmodifiziermittel, Antioxydantien, Stabilisatoren, Sequestriermittel, Alkali, etc. enthalten.

Die nachstehende Tabelle II zeigt eine verallgemeinerte Formulierung für Oxydationsfarbstoffkonzentrate, die erfindungsgemäß verwendet werden können:

TABELLE II

Oxydationsfarbstoff-Konzentrate

Bestandteile	Gew.-%	
	Allgemein	Bevorzugt
Oxydationsfarbstoff- zwischenprodukt	0,1 bis 10	0,2 bis 5
Antioxydans	0 bis 1	0,2 bis 0,5
Alkali	bis pH 8 bis 11	bis pH 9 bis 10,5
Trägergrundlage oder Lösungsmittel, soviel wie erforderlich		für 100 %

Oxydationsfarbstoff-Zwischenprodukte, die oft auch als Oxydationsfarbstoffe bezeichnet werden, die erfindungsgemäß verwendbar sind, sind in Tabelle III auf Seite 504 des erwähnten Buches von Sagarin aufgeführt. Beispielsweise können angeführt werden: die Aminodiphenylamine, Phenylendiamine, Aminophenole, Phenole, einschließlich Polyhydroxyphenolen, Aminophenoläther und die Säureadditionssalze davon. Solche Zwischenprodukte haben oft niedrigaliphatische Substituenten am Arylkern oder der Aminogruppe.

Die Aminodiphenylamine können eine Aminogruppe in einer oder beiden der unsubstituierten para-Stellungen der Phenylreste haben. Die Aminodiphenylamine können auch sulfoniert sein. Beispiele für Aminodiphenylamin-Oxydationsfarbstoffzwischenprodukte sind: p-Aminodiphenylamin, p-Aminodiphenylaminhydrochlorid, p-Aminodiphenylaminsulfonsäure, p,p'-Diaminodiphenylamin und dergleichen.

Die erfindungsgemäß brauchbaren Phenylendiamine sind Diaminobenzole, die oft auch aliphatische, beispielsweise Niedrigalkylreste am aromatischen Ring oder an den Aminogruppen tragen. Als Beispiele für Phenylendiamine können erwähnt werden: o-Phenylendiamin, m-Phenylendiamin, p-Phenylendiamin, p-Phenylendaminhydrochlorid, p-Phenylendiaminsulfat, N-(p-Aminophenyl)-glycin, m-Toluoldiamin, p-Toluoldiamin, und dergleichen.

Die erfindungsgemäß verwendeten Aminophenole sind auch oft durch eine zusätzliche Aminogruppe oder Sulfogruppe am aromatischen Kern oder durch eine Alkyl- oder Carboxyalkylgruppe am Stickstoff substituiert. Als Beispiele für Aminophenole können aufgeführt werden: o-Aminophenol, p-Aminophenol, p-Aminophenolhydrochlorid, p-Aminophenolsulfat, 2-Aminophenol-4-sulfonsäure, 4-Aminophenol-2-sulfonsäure, p-Methylamino-phenolsulfat, 2,4-Diaminophenol, 2,4-Diaminophenolhydrochlorid, 2,5-Diaminophenol-4-sulfonsäure, N-(p-Hydroxyphenyl)-glycin und dergleichen.

Zu den erfindungsgemäß verwendbaren Phenolen, einschließlich Polyhydroxyphenolen, gehören Brenzcatechin, Resorcin, Pyrogallol,  $\alpha$ - und  $\beta$ -Naphthole und 1,5-Dihydroxynaphthalin. Zu den Aminophenoläthern gehören 2,4-Diaminoanisol und 2,4-Diaminophenetol.

Gewisse Direktfarbstoffe können in die erfindungsgemäßen Oxydationsfarbstoffkonzentrate aufgenommen werden, um die Nuance zu ändern. Dies sind im allgemeinen Nitrofarbstoffe, wie 4-Nitro-o-phenylendiamin, 2-Nitro-p-phenylendiamin, 4-Nitro-2-aminophenol, 2-Nitro-4-aminophenol und Pikraminsäure.

Beispiele für einige der Antioxydantien, die in den hierin verwendeten Oxydationsfarbstoffkonzentraten verwendet werden können, sind Natriumsulfit, Thioglycolsäure, Thioglycerin und Natriumhydrosulfit.

Was die Alkalimaterialien anbelangt, die in den in Tabelle II beschriebenen Oxydationsfarbstoffkonzentraten verwendet werden können, so können die in Zusammenhang mit den Direktfarbstoff-färbemitteln aufgeführten auch in diesem Fall verwendet werden.

Der in Tabelle II erwähnte Träger oder das Lösungsmittel sind hauptsächlich Wasser. Jedoch enthält es gewöhnlich andere Hilfsmittel, wie Verdickungsmittel, grenzflächenaktive Stoffe, andere Lösungsmittel, beispielsweise Propylenglycol, Äthanol, Isopropanol, etc. Die grenzflächenaktiven Mittel und die Verdickungsmittel, die in Zusammenhang mit den Direktfarbstoffkonzentraten oben aufgeführt sind, können auch in dem Träger gemäß Tabelle II verwendet werden.

Bei der Herstellung der erfindungsgemäßen Oxydationsfarbstoff-aerosolmittel werden die beschriebenen Oxydationsfarbstoffkonzentrate (97 Gew.-% bis 90 Gew.-%) mit der erfindungsgemäßen Treibmittelmischung (3 bis 10 Gew.-%) gemischt. In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung macht die Treibmittelmischung 5 Gew.-% des gesamten Aerosolmittels aus, der Rest besteht aus Konzentrat. Das so hergestellte Aerosolmittel kann dann in die äußere Kammer

der in Fig. 2 der USA-Patentschrift 2 973 883 gezeigten Vorrichtung gegeben. Die innere Kammer (Nr. 28 dieser Fig. 2) enthält, wie bereits beschrieben, das Oxydationsmittel.

Das Oxydationsmittel kann irgendeines der dem Fachmann bekannten Oxydationsmittel zur Entwicklung der Farbe der Oxydationsfarbstoffzwischenprodukte, die in dem Oxydationsfarbstoffkonzentrat enthalten sind, sein. Im allgemeinen liegt es in Form eines wässrigen Mittels oder einer Lösung vor, die 4 bis 12 % Wasserstoffperoxyd enthalten. Anstelle von Wasserstoffperoxyd können andere Oxydationsmittel, wie Harnstoffperoxyd, Alkali-metallchlorate, -Persulfate, -Perborate oder Mischungen davon, oder Natriumdichromat verwendet werden. Das bevorzugte Oxydationsmittel für die erfindungsgemäßen Zwecke besteht jedoch aus einer wässrigen Lösung von Wasserstoffperoxyd.

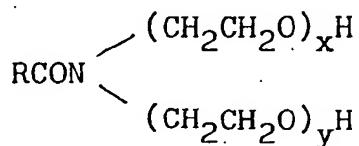
Bei der Anwendung der erfindungsgemäßen Mittel zum Haare-färben, entweder als Direktfarbstoff-Färbemittel, Oxydationsfarbstoff-Färbemittel oder als anderes Mittel, verfährt man wie folgt: Man schüttelt die Dose, so daß man eine maximale Emulgierung oder Lösung des Treibmittels erhält. Man hält die Dose so, daß die Austrittsdüse nahe am Haar ist. Dann trägt man den Schaum auf und massiert ihn gründlich durch das Haar. Dann läßt man die Farbe sich auf dem Haar ent-wickeln und wäscht überschüssige Farblösung aus dem Haar aus.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung weiter ver-anschaulichen, sie jedoch nicht beschränken. Wenn nicht anders angegeben bedeuten die Prozentangaben Gewichtsprozent.

Die bei der Beschreibung der vorliegenden Erfindung verwendete Bezeichnung Tallölfettsäuren betrifft das Handelsprodukt "Acintol EPG" und ist eine Mischung von Fettsäuren mit folgender durchschnittlicher Zusammensetzung: Palmitinsäure (0,5 %),

Palmitoleinsäure (0,5 %), Stearinsäure (2,5%), Oleinsäure (52,5%), Linolsäure (37,0%), konjugierte Linolsäure (durch U.V. bestimmt, die polyungesättigte Fettsäuren mit höherem Molekulargewicht enthält) (6 %), andere verschiedene Säuren und Unbekanntes 1 %.

Die bei der Beschreibung der vorliegenden Erfindung verwendete Bezeichnung "Ethomid HT-60" ist ein Handelsprodukt, das durch Äthoxylierung von Talgfettsäureamiden mit 50 Mol Äthylenoxyd hergestellt wird. Es kann außerdem beschrieben werden als eine Mischung von Amiden der Durchschnittsformel



worin R (37,43 %) Oleyl, (24 bis 32 %) Palmityl, (20 bis 25 %) Stearyl, (3 bis 6 %) Myristyl und (2 bis 3 %) Linoleyl ist und die Summe von x + y etwa gleich 50 ist.

Die bei der Beschreibung der vorliegenden Erfindung verwendete Bezeichnung "Hydroxyäthylcellulose" bezeichnet die Hydroxyäthylcellulose CELLOSIZE von Union Carbide (HEC WP 40) mit einem durchschnittlichen Substitutionsgrad 0,9 bis 1,0 und einer Viskosität von 53 bis 102 cP bei 25°C, wobei der Substitutionsgrad die durchschnittliche Anzahl Hydroxylstellungen an der Anhydroglucose-Einheit, die mit Äthylenoxyd reagiert hat, angibt und die Viskosität ein Maß für das Molekulargewicht des Polymeren ist.

Beispiel(A) Herstellung von Direktfarbstoffkonzentrat

Die folgenden Bestandteile werden gemischt, wobei sie eine Öl-in-Wasser Emulsion ergeben, bei der der Farbstoff in der Ölphase enthalten ist:

2-(2-Äthoxyäthoxy)-äthanol (CARBITOL)	4 %
Tallölfettsäuren	2 %
Laurinsäurediäthanolamid	1,5 %
ETHOMID HT-60	1,5 %
Monoäthanolamin	0,8 %
Hydroxyäthylcellulose	1,2 %
N <sup>1</sup> -Methyl-N <sup>4</sup> ,N <sup>4</sup> -bis-(2-hydroxyäthyl)-	
2-Nitro-p-phenylendiamin	0,47 %
1,4,5,8-Tetraaminoanthrachinon	0,15 %
4-Nitro-o-phenylendiamin	0,17 %
1,4-Diaminoanthrachinon	0,14 %
2-Nitro-4-aminophenol	0,12 %
C.I. Disperse Yellow 1 (C.I. 10345)	0,17 %
2-Nitro-p-phenylendiamin	0,08 %
Natriumsulfit	0,025 %
Wasser, soviel wie erforderlich für 100 %.	

Man bildet eine Aufschämmung, indem man CARBITOL mit den Farbstoffen mischt. Dazu gibt man das Laurinsäurediäthanolamid und das Antioxydans Natriumsulfit. Diese Materialien werden gerührt, damit sie eine homogene Mischung bilden. Dazu gibt man dann das ETHOMID, die Tallölfettsäuren und Monoäthanolamin wobei gerührt wird. Dann wird mit Wasser auf 50 % verdünnt, man gibt die Hydroxyäthylcellulose zu und röhrt eine weitere Stunde. Danach wird Wasser bis zu 100 % des Mittels zugegeben. Die mit diesem Mittel erhaltene endgültige Tönung ist mittelbraun.

(B) Herstellung eines Aerosolmittels I:

95 Gew.-% des in Abschnitt (A) beschriebenen Konzentrats werden mit 5 Gew.-% einer Treibmittelmischung, bestehend aus 65 Gew.-% Freon 152a (1,1-Difluoräthan) und 35 Gew.-% Freon 114 ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ - $\text{CClF}_2$ ) in der Kälte gemischt. Diese Mischung wird in eine Aerosoldose gegeben, die dann mit einem Aerosolventil verschlossen wird. Bei einem Alternativverfahren wird das Konzentrat zuerst in eine Aerosoldose gegeben, die dann mit einem Aerosolventil verschlossen wird. Die Treibmittelmischung bestehend aus Freon 152a (65 %) und Freon 114 (35 %) wird dann unter Druck durch das Aerosolventil in die Dose gebracht.

(C) Herstellung von Aerosolmittel II:

Man verfährt wie in (B) beschrieben, jedoch mit der Ausnahme, daß anstelle der dort beschriebenen Treibmittelmischung folgende Treibmittelmischung verwendet wird:

Freon 12 ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ )	35 Gew.-%
Freon 152a (1,1-Difluoräthan)	30 Gew.-%
Freon 114 ( $\text{CClF}_2$ - $\text{CCl}_2\text{F}_2$ )	35 Gew.-%

(D) Herstellung von Aerosolmittel III:

Man verfährt wie in (B) beschrieben, jedoch wird an stelle der dort beschriebenen Treibmittelmischung die folgende verwendet:

Freon 12 ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ )	15 Gew.-%
Freon 152a (1,1-Difluoräthan)	50 Gew.-%
Freon 114 ( $\text{CClF}_2$ - $\text{CCl}_2\text{F}_2$ )	35 Gew.-%

(E) Herstellung von Aerosolmittel IV:

Man verfährt wie oben beschrieben mit der Ausnahme, daß 90 Gew.-% Konzentrat mit 10 Gew.-% Treibmittelmischung, wie in B, C oder D beschrieben, gemischt werden.

(F) Herstellung von Aerosolmittel V:

Man verfährt wie oben beschrieben, mit der Ausnahme, daß 97 Gew.-% Konzentrat mit 3 Gew.-% Treibmittelmischung B, C oder D gemischt werden.

Unter Anwendungs des Verfahrens gemäß Beispiel 1 (A) werden folgende Konzentrate hergestellt:

Bestandteile	Gew.-% an Konzentrat					
	Beispiele					
	2	3	4	5	6	7
CARBITOL	--	4	4	--	4	--
Tallölfettsäuren	2	--	2	--	--	2
Laurinsäurediäthanolamid	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
ETHOMID HT-60	1,5	1,5	--	1,5	--	--
Monoäthanolamin	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Hydroxyäthylcellulose	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
$N^1, N^4, N^4$ -Tris-(2-hydroxy- äthyl)-2-nitro-p-phenylen- diamin	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
1,4,5,8-Tetraamino- anthrachinon	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
4-Nitro-o-phenylen diamin	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
2-Nitro-p-phenylen diamin	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05	0,05
Wasser, soviel wie erforderlich für jeweils 100 %						

Jedes der vorgenannten Konzentrate, nämlich der Konzrate 2 bis 7, wird zur Herstellung dreier Arten von Aerosolmitteln verwendet, die 95 Gew.-% Konzentrat und 5 Gew.-% Treibmittelmischung enthalten. Bei einer Art von Aerosolmischung besteht die Treibmittelmischung aus 65 Gew.-% Freon 152a und 35 Gew.-% Freon 114, bezogen auf das Gesamtgewicht der Treibmittelmischung. Bei einer anderen Art von Aerosolmittel besteht die Treibmittelmischung aus 35 Gew.-% Freon 12, 30 Gew.-% Freon 152a und 35 Gew.-% Freon 114, bezogen auf das Gesamtgewicht der Treibmittelmischung. Bei einer dritten Art von Aerosolmittel besteht die Treibmittelmischung aus 15 Gew.-% Freon 12, 50 Gew.-% Freon 152a und 35 Gew.-% Freon 114. Diese Mittel ergeben mittelbraune Nuancen.

Die drei folgenden Beispiele sind auch in Tabellenform angegeben. Man stellt Konzentrate mit den in den Beispielen 8, 9 und 10 angegebenen Zusammensetzungen her und verwendet sie zur Herstellung von Aerosolmitteln. Jeweils 95 Gew.-% dieser Konzentrate werden mit 5 Gew.-% einer Treibmittelmischung folgender Zusammensetzung gemischt:

Freon 12 ( $\text{CCl}_2\text{F}_2$ )	35 Gew.-%
Freon 152a (1,1-Difluoräthan)	30 Gew.-%
Freon 114 ( $\text{CClF}_2\text{-CClF}_2$ )	35 Gew.-%

Bestandteile	Beisp. 8	Beisp. 9	Beisp. 10
$\text{N}^1,\text{N}^4,\text{N}^4\text{-Tris-(2-hydroxy-}\text{äthyl)-2-nitro-p-phenylen-}$ diamin	0,5	--	0,5
$\text{N}^1\text{-Methyl-N}^4,\text{N}^4\text{-bis-}$ (2-hydroxyäthyl)-2-nitro- p-phenyldiamin	--	0,5	--
1,4,5,8-Tetraamino- anthrachinon	0,15	0,15	0,15

## Fortsetzung

	Beisp. 8	Beisp. 9	Beisp. 10
4-Nitro-o-phenylen diamin	0,12	0,12	0,08
2-Nitro-p-phenylen diamin	0,05	0,09	0,03
2-(2-Äthoxyäthoxy)-äthanol	4,0	--	5,0
2-Äthoxyäthanol	--	5,0	--
Oleinsäureamid	--	0,5	--
Laurinsäurediäthanolamid	1,5	--	--
Linolsäuremonoäthanolamid	1,5	1,5	2,5
Äthoxylierter (5 Ä.O.)			
Oleylalkohol (Volpo 5)	--	0,5	--
Äthoxyliertes (50 Ä.O.)			
hydriertes Talgamid (Ethomid HT/60)	1,5	--	--
Äthoxylierte (75 Ä.O.)			
Lanolinalkohole (Solulan 75)	1,5	2,5	--
Äthoxylierte (15 Ä.O.)			
Harzfettsäuren (Ethofat 242/25)	--	--	3,0
Oleinsäure	2,0	--	--
Talgfettsäuren	--	--	2,0
Palmitinsäure	--	2,0	--
Monoäthanolamin	0,8	--	0,8
Triäthanolamin	--	1,0	--
Hydroxyäthylcellulose	2,4	--	--
Fumed Silica (Cab-O-Sil)	--	2,4	2,4
Wasser, soviel wie erforderlich für jeweils 100 %.			

Die Mittel gemäß den Beispielen 8, 9 und 10 geben mittel goldbraune, nußbraune und mittel aschbraune Nuancen.

B e i s p i e l 11(A) Oxydationsfarbstoff-Konzentrat (dunkelbraun)

	Gew.-%
p-Aminodiphenylamin	0,05
4-Amino-2-nitrophenol	0,10
p-Aminophenol	0,21
2-Nitro-p-phenylendiamin	0,20
4-Nitro-p-phenylendiamin	0,10
p-Phenylendiamin	1,50
2,4-Diaminoanisol	0,60
Pyrogallol	0,20
Resorcin	1,50
Natriumsulfit	0,20
28 %-iges Ammoniak	10,00
Oleinsäure	35,00
Isopropanol	12,50
Dinatriumäthylendiamintetraacetat	0,25
Lanolin, wasserlöslich	1,80
Polyoxyäthylen(20 Sorbitanmonoleat (tween 80)	10,00
Nonylphenoxypolyäthyleneoxy-(9-10)- äthanol (Triton N-101)	5,00
Wasser soviel wie erforderlich für pH eingestellt zwischen 9 und 9,5.	100 %

Das Mittel gemäß dem obigen Beispiel wird hergestellt, indem man die verschiedenen Bestandteile zu Wasser gibt und eine Dispersion bildet.

(B) 95 Gew.-% des vorgenannten Mittels werden mit 5 Gew.-% einer Treibmittelmischung, bestehend aus 65 Gew.-% Freon 152a und 35 Gew.-% Freon 114 gemischt und in die äußere Kammer

des Zweikammer-Aerosolbehälters gemäß Figur 2 der USA-Patentschrift 2 973 883 gegeben. Das in der flexiblen inneren Kammer 28 enthaltene Oxydationsmittel hatte folgende Formulierung:

Wasserstoffperoxyd	12,0 %
Wasser soviel wie erforderlich für	100 %
Phosphorsäure bis pH 3	

(C) Man verfährt wie in Beispiel 11 (B) beschrieben, mit der Ausnahme, daß anstelle des dort verwendeten Treibmittels folgendes verwendet wird:

Freon 12 ( $CCl_2F_2$ )	35 Gew.-%
Freon 152a (1,1-Difluoräthan)	30 Gew.-%
Freon 114 ( $CClF_2-CClF_2$ )	35 Gew.-%

(D) Man verfährt wie in Beispiel 11 (B) beschrieben, mit der Ausnahme, daß 90 Gew.-% des Konzentrats mit 10 Gew.-% Treibmittelmischung gemäß 11 (B) oder 11 (C) gemischt werden.

(E) Man verfährt wie in Beispiel 11 (B) beschrieben, mit der Ausnahme, daß 97 Gew.-% des Konzentrats mit 3 Gew.-% der Treibmittelmischung wie in 11 (B), 11 (C) oder 11 (D) beschrieben, gemischt werden.

#### Beispiel 12

Man stellt Aerosolmittel her unter Verwendung der Verfahren und Treibmittel wie in Beispiel 11 (B), 11 (C) und 11 (D) beschrieben. Dabei haben die verwendeten Oxydationsfarbstoffkonzentrate folgende Zusammensetzung:

Oxydationsfarbstoffkonzentrat (mittlere Färbung)

	%
4-Amino-2-nitrophenol	1,5
p-Aminophenol	1,0
4-Nitro-o-phenylenediamin	0,5
2-Nitro-p-phenylenediamin	2,5
p-Toluoldiaminsulfat	1,5
2,4-Diaminoanisol	0,3
Pyrogallol	2,0
Resorcin	0,3
Natriumsulfit	0,2
28 %iges Ammoniak	9,0
Oleinsäure	25,0
Natriumlaurylsulfat	1,0
Äthylendiamintetraessigsäure	0,2
Glycerin	5,0
Wasser soviel wie erforderlich für	100 %
pH 9 bis 9,5	

Beispiel 13

Man stellt Aerosolmittel unter Verwendung der Verfahren und Treibmittelmischungen gemäß Beispiel 11 (B), 11 (C) und 11 (D) her. Das verwendete Oxydationsfarbstoffkonzentrat hat folgende Zusammensetzung:

Aschblond-Oxydationsfarbstoffkonzentrat

	%
p-Aminodiphenylamin	0,003
o-Aminophenol	0,06
2-Nitro-p-phenylenediamin	0,05
4-Nitro-o-phenylenediamin	0,006
p-Phenylenediamin	0,06
2,4-Diaminoanisol	0,03
p-Aminophenol	0,015

Hydrochinon	0,004
Pyrogallol	0,3
Resorcin	0,08
Natriumsulfit	0,20
28 %-iges Ammoniak	10,00
Oleinsäure	35,00
Isopropanol	11,00
Polyoxyäthylensorbitantriolat (Tween 85)	9,00
Polyoxyäthylen (4) Lauryläther (Brij 30)	2,50
Polyoxyäthylen (23) lauryläther (Brij 35)	2,50
Wasser soviel wie erforderlich für	100 %
pH 9 bis 9,5	

#### B e i s p i e l 14

Man stellt Aerosolmittel unter Verwendung der Verfahren und Treibmittelmischungen gemäß Beispiel 11 (B), 11 (C), 11 (D) oder 11 (E) her. Das verwendete Oxydationsfarbstoffkonzentrat hat folgende Zusammensetzung:

#### Oxydationsfarbstoffkonzentrat (Platintönung)

	%
p-Aminophenol	0,09
1,5-Dihydroxynaphthalin	0,08
p-Toluoldiamin	0,06
2,4-Diaminoanisolsulfat	0,03
Catechol	0,08
Natriumsulfit	0,20
28 %-iges Ammoniak	9,0
Oleinsäure	25,0
Natriumlaurylsulfat	1,0

Äthylendiamintetraessigsäure 0,2  
 Glycerin 5,0  
 Wasser, soviel wie erforderlich für 100 %  
 pH 9 bis 9,5

B e i s p i e l 15

Oxydationsfarbstoffkonzentrat

p-Phenylendiamin	0,22
Resorcin	0,14
2,4-Diaminoanisolsulfat	0,03
4-Nitro-o-phenylendiamin	0,03
2-Nitro-p-phenylendiamin	0,015
Hydrochinon	0,023
o-Aminophenol	0,012
Natriumsulfit	0,100
Äthylendiamintetraessigsäure-natriumsalz	0,02
Isopropylalkohol	10,00
28 %-iges Ammoniak	9,00
Natriumlaurylsulfat	2,95
Carbitol (Diäthylenglycoläthyläther)	5,00
Tallölfettsäuren	15,00
Propylenglycol	5,00
Linolsäurediäthanolamid	2,00
Parfum	0,4
Wasser, soviel wie erforderlich für	100 %

Unter Anwendung des Verfahrens und der Treibmittelmischungen,  
 die in 11 (B), 11 (C), 11 (D) oder 11 (E) beschrieben sind,  
 werden Aerosolmittel hergestellt.

Shampoospülung (metallisierte Farbstoffe)

	Gew.-%
Lanamid Black BGL (C.I. Acid Black 107)	0,40
Irgacet Yellow GLN (C.I. Solvent Yellow 90)	0,25
Irgalan Red 4GL 330% (C.I. Acid Red 259)	0,15
Triäthanolammoniumlaurylsulfat	12,00
Laurinsäurediäthanolamid	2,00
Glycerin	2,00
Wasser, soviel wie erforderlich für 100 %	
Zitronensäure, soviel wie erforderlich für pH 6	

95 Gew.-% des obigen Konzentrats werden mit 5 Gew.-% einer Treibmittelmischung, die 65 Gew.-% Freon 152a und 35 Gew.-% Freon 114 enthält, in der Kälte gemischt. Die Mischung wird dann in eine Aerosoldose gegeben, die dann mit einem Ventil verschlossen wird.

Beim Gebrauch wird das Mittel auf die feuchten Haare aufgebracht und das Haar wird gründlich mit diesem Mittel shampooiert. Dies verleiht dem Haar mittelbraune Glanzlichkeit.

B e i s p i e l 17Shampoospülung (Säurefarbstoffe)

	Gew.-%
C.I. Acid Red 73 (C.I. 27290)	0,30
C.I. Acid Orange 24 (C.I. 20170)	0,14
C.I. Acid Black 1 (C.I. 20470)	0,06
Triäthanolammoniumlaurylsulfat	12,00
Laurinsäurediäthanolamid	2,00

Glycerin	2,00
Wasser, soviel wie erforderlich für	100 %
Weinsäure, soviel wie erforderlich für pH 6	

95 Gew.-% des obigen Konzentrats werden mit 5 Gew.-% einer Treibmittelmischung, bestehend aus 65 % Freon 152a und 35 Gew.-% Freon 114, in der Kälte gemischt. Die Mischung wird in eine Aerosoldose gegeben, die dann mit einem Ventil verschlossen wird.

Beim Gebrauch wird das Mittel auf feuchte Haare aufgebracht, um rötliche Glanzlichter zu erzielen.

P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Aerosolhaarfärbemittel, dadurch gekennzeichnet, daß es ein Haarfarbstoffkonzentrat und eine Treibmittelmischung enthält, wobei die Treibmittelmischung eine Mischung halogenierter Kohlenwasserstoffe mit niedrigem Molekulargewicht, von denen mindestens einer ein fluorierter Kohlenwasserstoff ist, der kein anderes Halogenatom enthält, darstellt, wobei der fluorierte Kohlenwasserstoff einen Dampfdruck im Bereich von etwa 0,7 bis 8,09 kg/cm<sup>2</sup> absolut (10 bis 115 psia) bei 21,1°C (70°F) hat und der fluorierte Kohlenwasserstoff etwa 20 bis 90 Gew.-% der Treibmittelmischung ausmacht.
2. Mittel gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Treibmittelmischung etwa 3 bis 10 Gew.-% des gesamten Aerosolhaarfärbemittels ausmacht.
3. Mittel gemäß Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Treibmittelmischung aus einer Mischung des fluorierten Kohlenwasserstoffs und einem halogenierten Kohlenwasserstoff mit niedrigem Molekulargewicht, ausgewählt unter chlorierten und fluorchlorierten Kohlenwasserstoffen mit einem Dampfdruck im Bereich von etwa 0,7 bis 8,09 kg/cm<sup>2</sup> absolut (10 bis 115 psia) bei 21,1°C (70°F), besteht.
4. Mittel gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Haarfarbstoffkonzentrat aus einem wässrigen Direktfarbstoffhaarfarbstoffkonzentrat, das mindestens einen Direktfarbstoff enthält, besteht.

5. Mittel gemäß Anspruch 4, dadurch gekennzeichnet, daß das Direktfarbstoffhaarfarbstoffkonzentrat etwa 95 Gew.-% des Aerosolmittels und das Treibmittelgemisch etwa 5 Gew.-% des Aerosolmittels ausmachen.

6. Mittel gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß das Haarfarbstoffkonzentrat aus einem wässrigen Oxydationsfarbstoffkonzentrat besteht, das mindestens ein Oxydationsfarbstoffzwischenprodukt enthält, dessen Farbe mittels eines Oxydationsmittels entwickelt werden kann.

7. Mittel gemäß Anspruch 6, dadurch gekennzeichnet, daß das Oxydationsfarbstoffkonzentrat etwa 95 Gew.-% des Aerosolmittels und die Treibmittelmischung etwa 5 Gew.-% des Aerosolmittels ausmachen.

-----

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

955853

The embodiments of the invention in which an exclusive property or privilege is claimed are defined as follows:

1. An aerosol hair dye cohesive foam, dense foam and quick breaking foam generating composition comprising a hair dye concentrate and a propellant blend, said propellant blend comprising a mixture of halogenated low molecular weight hydrocarbons at least one of which is a fluorinated hydrocarbon containing no other halogen atoms, said fluorinated hydrocarbon having a vapor pressure in the range of from about 10 to 115 psia at 70°F; said fluorinated hydrocarbon also comprising from about 20% to 90% by weight of said propellant blend, said propellant blend constituting from about 3% to 10% by weight of the total aerosol hair dye compositions.
2. A composition according to Claim 1 wherein said propellant blend comprises a mixture of said fluorinated hydrocarbon and a halogenated low molecular hydrocarbon selected from the group consisting of chlorinated and fluorochlorinated hydrocarbons having a vapor pressure in the range of about 10 to 115 psia at 70°F.
3. A composition according to Claim 2 wherein said hair dye concentrate comprises an aqueous direct dye hair dye concentrate containing at least one direct dyeing dye.
4. A composition according to Claim 3 wherein said direct dye hair dye concentrate comprises about 95% by weight of said aerosol composition and said propellant blend comprises about 5% by weight of said aerosol composition.
5. A composition according to Claim 2 wherein said hair dye concentrate comprises an aqueous oxidation dye concentrate containing at least one oxidation dye intermediate whose color is developable by means of an oxidizing agent.
6. A composition according to Claim 5 wherein said oxidation dye concentrate comprises about 95% by weight of said

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

955853

aerosol composition and said propellant blend comprises about 58 by weight of said aerosol composition;

7. The compositions of Claim 1 containing 1,1-difluoroethane as fluorinated hydrocarbon.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**

ABSTRACT

An aerosol hair dye composition in which a dye concentrate is mixed with a propellant blend containing at least one low molecular weight fluorinated hydrocarbon containing no other halogen atom.

**THIS PAGE BLANK (USPTO)**